

④ 日本国特許庁 (JP)

④ 特許出願公開

④ 公開特許公報 (A)

昭63-83167

⑤ Int.Cl. 1

C 08 L 83/04
C 08 K 5/54

識別記号

L RU
CAF

序内整理番号

6609-43

⑥ 公開 昭和63年(1988) 6月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 5 頁)

⑦ 発明の名称 室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

⑧ 特願 昭61-230448

⑨ 出願 昭61(1986) 9月29日

⑩ 発明者 濑山 美代治 千葉県市原市有吉台西1丁目6番地
⑪ 出願人 トーレ・シリコーン株 東京都中央区日本橋室町2丁目8番地
式会社

明 標 各

1. 発明の名称

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 25℃における粘度が20~1,000,000
セントゼイズであり、分子鎖末端が水溶
質や封鎖されたオルガノポリシロキサン

100质量部。

(B) ターミノメチルジアルコキシラン

0.05~2.0质量部、

および

(C) 1分子内にけい素原子に結合した加水分解
可能な基を少なくとも3個有するけい素化合物
0.3~1.5质量部
からなる室温硬化性オルガノポリシロキサン組
成物。2. 加水分解可能な基がアルコキシ基である特許
請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明上の前用分野〕

本発明は、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものであり、特に非燃性で

あり、硬化して低モジュラスで高伸度のゴム彈性体となる室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来、分子鎖末端が水溶質や封鎖されたオルガノポリシロキサンと2官能性のアミド基またはアミノキシ基含有有機けい素化合物と多官能性のアミド基またはアミノキシ基含有有機けい素化合物からなる組成物を室温で硬化せしめ、低モジュラスで高伸度のシリコーンゴム弾性体を得る方法は知られており、これらの組成物は歯科用レーリング材として使用されている。また、分子鎖末端が水溶質や封鎖されたオルガノポリシロキサンと1分子内にけい素原子に結合した加水分解可能な基を少なくとも3個有するけい素化合物からなる混合物に、アミノ酸含有トリアルコキシランを添加してなる室温硬化性オルガノポリシロキサンも知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、これら前名の組成物は硬化時に高いのあるアミドまたはヒドロキシルアミンを固形し、またこれらの化合物は空気、プラス

特開昭63-83167 (2)

チャック類を腐食するという欠点があった。また、得られたシリコーンゴムは硫化物との接着性に乏しく、特にヨードヒドロキシルアミン型のものはプライマーの使用が必須とされている。後者の組成物は、接着性に優れるが適用するアミノ基含有アルコキシシランが接着剤としての働きをしないので、低モジュラスで高強度のゴム弹性体とならないという欠点があった。

本発明は、前記した欠点を解消し、奥いが少なく、非吸食性であり、硬化して接着性の良さを低モジュラスで高強度のゴム弹性体となる室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供することを目的とする。

【既知点の解決手段とその作用】

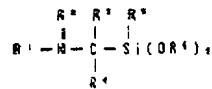
この目的は、本発明物の調節剤となる成分にヨードアミノメチルジアルコキシシランを使用することにより達成される。

すなはち、本発明は、

(A) 25℃における粘度が20~3,000,000センチボイズであり、分子量末端が水酸基で封鎖されたオルガノポリシロキサン
130重量部、

のようなアリール基、クロロメチル基、シアンエチル基、3,3,9-トリフルオロブロピル基のようなハロゲン化炭化水素基などが倒伏されるが、合成の容易さ、硬化後の必要な機械的性質と室温硬化の組成物の適度な粘性のバランスなどから、Rの20%以上がメチル基であることが好ましく、それにはRの全てがメチル基であることが好ましい。オルガノポリシロキサンの粘度は20センチボイズ未満になると、硬化後のゴム弹性体化に与された物理的性質、特に柔軟性と高い伸びを与えることができない。また、1,000,000センチボイズを越えると、本組成物の粘度が高くなり作業性が悪く悪くなるので好ましくない。

本発明に使用される(A)成分は、本発明物の調節剤として作用し硬化したゴム弹性体に低モジュラス性を付与するために必須の成分である。(B)成分はヨードアミノメチルジアルコキシシランであり、一般式

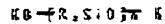


(B)ヨードアミノメチルジアルコキシシラン
0, 0.5~2.0重量部、

および

(C)1分子内にけい素原子に直結した加水分解可能な基を少なくとも3個有するけい素化合物
0, 1~1.5重量部
から成る室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関する。

本発明に使用される(A)成分は、本組成物の主剤となるものであり、一般式



(式中、Rは同一または相異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、R₂は臓アルガノポリシロキサンの粘度が2.5モルにおいて2.0~1,000,000センチボイズになるような値)で表わされる。ヨードヒドロキシオルガノポリシロキサンが好ましく使用される。しかし、直鎖状の一部が分枝し、1分子中の水酸基数を3個以上にする形態のものも使用可能である。Rとしてはメチル基、プロピル基、オクチル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基のようなアルケニル基、フェニル基、トリル基など

で表わされ(R)、R²、R'、R³およびR'は水素または置換もしくは非置換の一価炭化水素基、R⁴は二価炭化水素基もしくはアルコキシ基(1価炭化水素基を表わす)、けい素に結合したR⁵の炭素原子にアミノ基が結合している必要があり、また、調節剤として作用するためには、けい素原子に結合したアルコキシ基が3個であることが必要である。従来、室温硬化性オルガノポリシロキサンの一成分(特に接觸付導剤)として多用されるアミノ基換アルキルアルコキシランは、例えば $R_2 NCH_2 CH_2 CH_2 Si(OH)_2$ 、 $R_2 NCH_2 CH_2 NHCl_2 CH_2 CH_2 Si(OH)_2$ などは、通常アミノ基はけい素原子の2位の炭素(3番目の炭素)に結合しており、またこれらのクアルコキシランは、該調節剤としての作用をしないので本発明の目的は達成できない。

(B)成分を例示すると、デチルアミノメチルメチルジメトキシシラン、ジデチルアミノメチルメチルジメトキシシラン、ジデチルアミノメチルフェニルジメトキシシラン、ジニアリノメチルメチルジメトキシシラン、ジ

特開昭63-83167 (3)

エチルアミノメチル・メチルジメトキシシラン、(6-アミノヘキシル)アミノメチル・メチルジメトキシシラン、タージアチルアミノエチル・メチルジ(メトキシニトキシ)シラン、アミニノメチル・メチルジ(メトキシニトキシ)シランなどが別示される。反応活性の点からR⁴としてメチル基が好ましい。(B)成分の添加量は、(A)成分の分子量、SiOH量、(A)成分以外の(B)成分と反応し得る成分(例えば充填剤中の水分)の量により変わり得るが、通常は(A)成分100重量部に対しても、0.5~2.0重量部の範囲である。1~10重量部の範囲である。(B)成分の添加量が0.05重量部より少ないと十分な脱セクタス性が得られず、また2重量部で使用する際に十分な可使用性を得ることが困難となり、また2.0重量部より多くなると硬化が遅くなったり、経済的に不利益となるためである。

本発明に使用される(C)成分は、本反応物の媒吸剤として作用し、本反応物を架橋硬化せしめるために必须の成分であり、1分子内にけい素原子に直結した加水分解可能な基を少なくとも

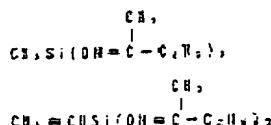
などの直鎖状アルコキシシリカサン類などが例示される。

アルケニルオキシ基を有するけい素化合物としてはメチルトリイソブロペノキシシラン、ビニルトリイソブロペノキシシラン、フェニルトリイソブロペノキシシラン、アトライソブロペノキシシラン、メチルトリシクロヘキセノキシシラン、ビニルトリシクロヘキセノキシシランなどのアルケニルオキシシラン類およびその部分加水分解化合物。



などの環状アルケニルオキシシリカサン類などが別示される。

オキシム基を有するけい素化合物としては

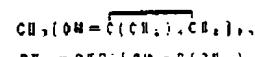
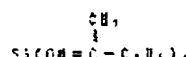
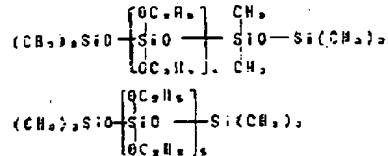


6-3個有するけい素化合物である。加水分解可能な基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、オキシム基が好ましく、とりわけ、アルコキシ基が好ましい。

アルコキシ基を有するけい素化合物としてはメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、アミニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどの3官能性アルコキシシラン類およびその部分加水分解化合物、メチルオルソシリケート、エチルオルソシリケート、エーブロピルオルソシリケート、メチルセルソルブシリケートなどのアルキルシリケート類およびその部分加水分解化合物。



などの環状アルコキシシリカサン類。



などのオキシムシラン類およびその部分加水分解化合物などが別示される。

これらのがけい素化合物は1種または2種以上を併用することができる。また、1分子内に複数の加水分解可能な基を有するけい素化合物を使用してもよい。

(C)成分の添加量は(A)成分100重量部に対して0.1~1.5重量部の範囲であり、好みは0.5~1.0重量部の範囲である。これは(E)成分の添加量が0.1より少ないと本組成物は硬化せず、また1.5重量部より多くなると硬化が遅くなったり、経済的に不利益となるためである。

不発明の組成物は必要に応じて触媒を添加して硬化を促進せしめても良い。この他の触媒と

特開昭63-83167(4)

しては鉛、チタン、タルコニクム、鉄、アンチモン、ピスマス、マンガンの有機化合物、有機チタン酸エチル、有機チタンオレート化合物などがあげられる。使用される触媒の基体例としては、ジアチル酸ジテラレート、ジブチル酸リオクトエート、スタナスオクトエートなどの無機化合物、テトラブチルチタニア、テトライソプロピルチタニア、ジイソブロボキシビス(アセチルアセト)チタン、ジイソブロボキシビス(ニチルアセトアセト)チタンなどのチタン化合物が挙げられる。その添加量は、(A)成分100重量部当たり0.1~5重量部の範囲が好ましい。

本発明の組成物は、既定した(A)~(C)成分の他にさらに必要に応じて硬化前の流れ特性を改善し硬化物の強度特性を向上せしめるために、樹脂系の無機質充填剤を添加することができる。この添加量は(A)成分100重量部に対して1~200重量部、好ましくは5~100重量部の範囲である。無機質充填剤としては、粒式シリカ、粒式シリカ、石英微粉末、炭酸カルシウム、二酸化チタン、けいそう土、木炭化ア

ルミニウム、硬脂酸銀アルミナ、炭化亜鉛、炭酸亜鉛およびこれらをシラン類、シリコン系、低級合環シロキサン類、有機化合物などで表面処理したものなどが使用される。但し用シリシング剤として使用する場合で、特に低モジュラスで高強度の強度を要求される場合には炭酸カルシウムの使用が好ましい。

さらに、本発明の重合物には有機溶剤、重油トリノチルシリル化されたオルガノポリシロキサン、難燃剤、可燃剤、チクソ進行剤、接着促進剤、防カビ剤などを添加することができます。

本発明の組成物は(A)成分、(B)成分および(C)成分の所要量を製造時に予め混ぜて1組成物としてもよく、また、(D)成分と(C)成分の所要量を製造時に予め混合したものと、(E)成分とも別々に包装(すなわち2包装)し、使用直前に両者を混合してもよく、さらには(A)成分、(B)成分、(C)成分の所要量を別々に包装(すなわち3包装)して、使用直前に3成分を混合して用いてよい。この(A)~(C)成分の混合の組合せは特に限はない。

1の通りであった。

種類	E_{∞} (kg/cm ²)	T_{g} (kg/cm ²)	E_{max} (%)	範囲
ガラス	0.8	3.5	460	参考範囲
アルマイト・アルミ	4.9	3.9	510	○

実施例2

粘度が1~100センチボイドのシリコンヒドロキシルメチルポリシロキサン100部に硅酸性炭酸カルシウム30部、硅質炭酸カルシウム70部を配合し均一になるまで混合した。このベース混合物100部に(D)成分としてジアチルアミノメチル・メチルグリメトキシシラン2部、(C)成分としてメチルトリメトキシシラン0.5部を添加して均一になるまで混合し室温硬化オルガノポリシロキサン組成物を得た。この組成物をJIS A5158に規定された方法を使って付型ジント(被覆体:ガラスおよびアルマイトアルミ、プライマーは複層せず)を作成し、20°C/2週間、大いで30°C/2週間硬化後引張りテストを行なった。結果は表

【実施例】

以下、本発明を実施例によって説明する。実施例において番号はいずれも重量部を示し、粘度は25℃における値である。また、実施例中では次の略号を用いた。

M₁: 150%引張り応力、T_g: 硬化直後の強度、E_{max}: 最大破壊時の伸び。

実施例1

粘度が1~100センチボイドのシリコンヒドロキシルメチルポリシロキサン100部に硅酸性炭酸カルシウム30部、硅質炭酸カルシウム70部を配合し均一になるまで混合した。このベース混合物100部に(D)成分としてジアチルアミノメチル・メチルグリメトキシシラン2部、(C)成分としてメチルトリメトキシシラン0.5部を添加して均一になるまで混合し室温硬化オルガノポリシロキサン組成物を得た。この組成物をJIS A5158に規定された方法を使って付型ジント(被覆体:ガラスおよびアルマイトアルミ、プライマーは複層せず)を作成し、20°C/2週間、大いで30°C/2週間硬化後引張りテストを行なった。結果は表

特開昭63-83167(5)

図2

被用体	H_{10} (kg/cm ²)	F_{max} (kg/cm ²)	E_{max} (%)	破断状態
ガラス	1.1	6.2	200	破壊破断
アルマイト・アルミ	1.1	6.4	730	〃

この組成物は耐候性試験で3箇月保管後も崩壊しケル化することなく、初期と同様の物性が得られた。

実施例1

実施例2のベース混合物100部にN-(アミノエチル)アミノブロモカルボチルジメトキシンラン3部、メチルトリメトキシシラン10部および触媒としてジブタノールグリタアレート0.02部を添加して均一になるまで混ぜし室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を得た。

この組成物について実施例1と同様のテストを行なったところ表3の結果を得られた。

図3

被用体	H_{10} (kg/cm ²)	F_{max} (kg/cm ²)	E_{max} (%)	破断状態
ガラス	1.2	6.0	120	破壊破断
アルマイト・アルミ	1.2	6.0	250	〃

【発明の効果】

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、触媒剤として(B)成分のカーフェミノノチルジアルコキシシランを使用しているので既存の親ビドロキシルアミン型または脱アミド型の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に比べて、臭いが少なく、非腐食性であり、また硬化速度上で優れています材へ優れた接着性を示し、硬化後は低モジュラスや延伸率の高強度体となるという特徴がある。従って本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、建築用シーリング材、コーティング材、電子機器品の接着剤シーリング材、金属製品アラスナック製品等の接着剤、コーティング材として有用である。

特許出願人 トーレ・シリヨーン株式会社

